

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication **2001-158849**

n number :

(43)Date of **12.06.2001**

publication of

application :

---

(51)Int.CI.

**C08L 55/00**

**C08K 5/541**

---

(21)Applicati **11-342364**

on number :

(71)Applicant **KURARAY CO LTD**

:

(22)Date of **01.12.1999**

filing :

(72)Inventor : **NAKAJO YOSHIKI**

**ITOU CHIKANORI**

**FURUMIYA YUKIATSU**

---

## **(54) ACRYL-BASED POLYMER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an acryl-based polymer composition improved in heat deterioration resistance while utilizing a flexibility which the acryl-based polymer intrinsically possesses.

**SOLUTION:** This acryl-based polymer composition is composed of (a) the acryl-based polymer and (b)a metallic oxide and satisfies the following conditions (1) to (4): (1) the component (a) has a (meth)acrylic ester unit and an aromatic vinyl compound unit and the content ratio of the aromatic vinyl compound unit is 10-70 wt.%; (2) the component (b) has a crosslinking structure formed by bonding metallic atoms through oxygen atom and is a polymeric compound having aryl group; (3) the content ratio of the silicon atom based on the total metallic atoms of the component (b) is  $\geq 20$  mol% and the content ratio of the aryl group is  $\geq 0.1$  mol%; and (4)  $W_a/(W_a+W_b)$  is 0.750-0.999 when the content weight of the components (a) and (b) is respectively represented as  $W_a$  and  $W_b$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158849

(P2001-158849A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 55/00		C 0 8 L 55/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/541		C 0 8 K 5/541	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-342364

(22) 出願日 平成11年12月1日 (1999. 12. 1)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 中條 善樹

京都府京都市左京区北白川西蔭町2番地

(72) 発明者 伊藤 周徳

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
クラレ内

(72) 発明者 古宮 行淳

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】 アクリル系重合体が本来有する柔軟性を活かしながら耐熱劣化性を向上させたアクリル系重合体組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、アクリル系重合体 (a) と金属酸化物 (b) からなり、以下の条件 (1) ~ (4) を満足するアクリル系重合体組成物である。

(1) (a) は (メタ) アクリル酸エステル単位とビニル芳香族化合物単位を有し、そのビニル芳香族化合物単位の含有率は10~70重量%である。

(2) (b) は金属原子間が酸素原子を介して結合してなる架橋構造を有し、かつアリール基を有する高分子化合物である。

(3) (b) の全金属原子基準でのケイ素原子含有率は20モル%以上、アリール基含有率は0.1モル%以上である。

(4) (a) 及び (b) の含有重量を Wa 及び Wb で表わす場合、 $Wa / (Wa + Wb)$  は 0.750 ~ 0.999 である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)からなる組成物であって、(1)該アクリル系重合体(a)が、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位とビニル芳香族化合物から誘導される構造単位を含有し、かつ該ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率が10〜70重量%の範囲内である高分子化合物であり、(2)該金属酸化物(b)が、金属原子間が酸素原子を介して結合してなる架橋構造を有し、かつアリアル基を有する高分子化合物であり、(3)該金属酸化物(b)について、全金属原子基準におけるケイ素原子の含有率が20モル%以上であり、かつ全金属原子基準におけるアリアル基の含有率が0.1モル%以上であり、(4)該アクリル系重合体(a)及び該金属酸化物(b)の含有量を重量基準においてそれぞれWa及びWbで表わす場合、 $Wa/(Wa+Wb)$ の値が0.750〜0.999の範囲内である、ことを特徴とするアクリル系重合体組成物。

【請求項2】 アクリル系重合体(a)におけるビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率が10〜50重量%の範囲内である請求項1記載のアクリル系重合体組成物。

【請求項3】 アクリル系重合体(a)が、主としてアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルからなる重合体ブロック(i)と主としてビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(ii)とからなるブロック共重合体である請求項1又は2記載のアクリル系重合体組成物。

【請求項4】 アクリル系重合体(a)が−100〜+20℃の範囲内に少なくとも1つのガラス転移点を有する請求項1〜3のいずれか1項に記載のアクリル系重合体組成物。

【請求項5】 請求項1〜4のいずれか1項に記載のアクリル系重合体組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱劣化性及び柔軟性に優れるアクリル系重合体組成物に関する。また本発明は、該アクリル系重合体組成物からなる耐熱劣化性及び柔軟性に優れる成形品に関する。本発明のアクリル系重合体組成物は、良好な耐熱劣化性を有し、かつ柔軟性にも優れるため、例えば、パッキン類、ローラー等の素材として有用である。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸エステル−スチレン系ブロック共重合体、アクリル酸エステル−スチレン系ランダム共重合体、メタクリル酸エステル−スチレン系ブロック共重合体、メタクリル酸エステル−スチレン系ランダム共重合体、アクリル酸エステル−メタクリル酸エステル−スチレン系ブロック共重合体等のモノマー成分とし

てスチレン成分を有するアクリル系重合体は、一般に、柔軟性を有する素材として知られているが、耐熱劣化性に劣る、すなわち高温条件下に長時間晒された後の物性低下が大きいという欠点がある。

【0003】有機高分子物質の改質方法の一種に無機物質との複合化があるが、その手法のひとつとして、いわゆるゾルーゲル法がいくつかの有機高分子物質に対して試みられている。ゾルーゲル法は、テトラアルコキシシラン等の金属アルコキシドの加水分解と重縮合(脱水反応及び脱アルコール反応)とを、有機高分子物質の存在下又は有機高分子物質の原料モノマーの重合系中で行わせることによって、有機高分子物質及びシリカ等の金属酸化物からなる複合体を形成させようとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記のようなスチレン等のビニル芳香族化合物をモノマー成分として有するアクリル系重合体について、上記の一般的なゾルーゲル法を適用して有機−無機複合体の製造を試みたが、該アクリル系重合体の耐熱劣化性の改善は不十分であることが判明した。すなわち、該アクリル系重合体を共存させた溶液中でテトラアルコキシシランの加水分解と重縮合を行ったが、得られたアクリル系重合体組成物は、優れた耐熱劣化性を有するものとは言い難い。

【0005】しかして、本発明の第一の課題は、アクリル系重合体が本来有する柔軟性を活かしながら耐熱劣化性を向上させることができるアクリル系重合体組成物を提供することにある。また本発明の第二の課題は、構成要素としてアクリル系重合体を含有し、柔軟性及び耐熱劣化性に優れる成形品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明によれば、上記第一の課題は、アクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)からなる組成物であって、

【0008】(1)該アクリル系重合体(a)が、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位とビニル芳香族化合物から誘導される構造単位を含有し、かつ該ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率が10〜70重量%の範囲内である高分子化合物であり、

【0009】(2)該金属酸化物(b)が、金属原子間が酸素原子を介して結合してなる架橋構造を有し、かつアリアル基を有する高分子化合物であり、

【0010】(3)該金属酸化物(b)について、全金属原子基準におけるケイ素原子の含有率が20モル%以上であり、かつ全金属原子基準におけるアリアル基の含

有率が0.1モル%以上であり、

【0011】(4)該アクリル系重合体(a)及び該金属酸化物(b)の含有量を重量基準においてそれぞれW<sub>a</sub>及びW<sub>b</sub>で表わす場合、 $W_a / (W_a + W_b)$ の値が0.750~0.999の範囲内である、

【0012】ことを特徴とすることを特徴とするアクリル系重合体組成物を提供することによって達成される。

【0013】また本発明によれば、上記第二の課題は、上記アクリル系重合体組成物からなる成形品を提供することによって達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

【0015】本発明のアクリル系重合体組成物は、特定のアクリル系重合体(a)及び特定の金属酸化物(b)を含有する有機/無機複合体である。

【0016】本発明のアクリル系重合体組成物を構成するアクリル系重合体(a)は、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される1種以上の構造単位及びビニル芳香族化合物から誘導される1種以上の構造単位を必須の構造単位として含有し、ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率が10~70重量%の範囲内である重合体である。アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位としては、例えば、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、アクリル酸プロピル単位、アクリル酸ブチル単位、アクリル酸アミル単位、アクリル酸ヘキシル単位、アクリル酸2-エチルヘキシル単位、アクリル酸シクロヘキシル単位、アクリル酸オクチル単位、アクリル酸デシル単位、アクリル酸ドデシル単位、アクリル酸オクタデシル単位、アクリル酸フェニル単位、アクリル酸ベンジル単位、アクリル酸ナフチル単位、アクリル酸イソボルニル単位等のアクリル酸エステルから誘導される構造単位；及びメタクリル酸メチル単位、メタクリル酸エチル単位、メタクリル酸プロピル単位、メタクリル酸ブチル単位、メタクリル酸アミル単位、メタクリル酸ヘキシル単位、メタクリル酸2-エチルヘキシル単位、メタクリル酸シクロヘキシル単位、メタクリル酸オクチル単位、メタクリル酸デシル単位、メタクリル酸ドデシル単位、メタクリル酸オクタデシル単位、メタクリル酸フェニル単位、メタクリル酸ベンジル単位、メタクリル酸ナフチル単位、メタクリル酸イソボルニル単位等のメタクリル酸エステルから誘導される構造単位が挙げられる。これらのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位は、アクリル系重合体(a)中に1種のみが含有されていても、2種以上が含有されていてもよい。ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位としては、例えば、スチレン単位、o-メチルスチレン単位、m-メチルスチレン単位、p-メチルスチレン単位、クロロスチレン単位、ジクロロスチレン単位、ブ

ロモスチレン単位、ジブロモスチレン単位、α-メチルスチレン単位、α-エチルスチレン単位、メチル-α-メチルスチレン単位、ジメチルスチレン単位等のスチレン系化合物から誘導される構造単位；ビニルナフタレン単位等のビニルナフタレン系化合物から誘導される構造単位などが挙げられる。ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位は、アクリル系重合体(a)中に1種のみが含有されていても、2種以上が含有されていてもよい。また、アクリル系重合体(a)は、本発明の効果を喪失しない範囲内であれば、所望に応じて、さらに他の構造単位を有していてもよく、該他の構造単位としては、アクリロニトリル単位、メタクリロニトリル単位等のシアン化ビニルから誘導される構造単位；エチレン単位、プロピレン単位、イソブチレン単位等のモノオレフィン(炭素-炭素間二重結合を1個有する不飽和炭化水素)から誘導される単位；1,3-ブタジエン単位、イソプレン単位、1,3-ペンタジエン単位、1,6-ヘキサジエン単位等の共役ジオレフィン(共役系を形成する2個の炭素-炭素間二重結合を有する不飽和炭化水素)から誘導される構造単位；該共役ジオレフィンから誘導される構造単位が水素添加されてなる構造単位；ジフェニルエチレン単位等のビニリデン化合物から誘導される構造単位；酢酸ビニル単位等のカルボン酸ビニルから誘導される構造単位；塩化ビニル単位等のハロゲン化ビニルから誘導される構造単位などが例示される。

【0017】アクリル系重合体(a)におけるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位とビニル芳香族化合物から誘導される構造単位との配列については、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状、これらの2種以上の混在する状態など、特に限定されるものではない。なお、本発明のアクリル系重合体組成物に含有されるアクリル系重合体(a)は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。また、得られるアクリル系重合体組成物における柔軟性が特に良好となる点で、アクリル系重合体(a)は-100℃~+20℃の範囲内に少なくとも1つのガラス転移点を有することが好ましい。

【0018】アクリル系重合体(a)の中でも、主としてアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルからなる重合体ブロック(i)と主としてビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(ii)とからなるブロック共重合体が耐熱劣化性において特に優れる点で好ましい。重合体ブロック(i)はアクリル酸エステルから誘導される構造単位及び/又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位を主構造単位とする重合体ブロックであり、重合体ブロック(ii)はビニル芳香族化合物から誘導される構造単位を主構造単位とする重合体ブロックである。アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性改良効果が特に良好となる点において、重合体ブロック(i)を構成する主構造単位は、アクリル酸ブチル単位、アク

リル酸2-エチルヘキシル単位、メタクリル酸メチル単位のうちの少なくとも1種の構造単位であり、またビニル芳香族化合物系重合体ブロック(ii)を構成する主構造単位は、スチレン単位及び/又は $\alpha$ -メチルスチレン単位であることが好ましい。上記のブロック共重合体型のアクリル系重合体における重合体ブロック(i)及び重合体ブロック(ii)のそれぞれの含有個数は、1個に限られることなく2個以上であってもよい。上記の耐熱劣化性改良効果の観点において特に好適なブロック共重合体型のアクリル系重合体(a)としては、例えば、アクリル酸ブチル-スチレン系ブロック共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシル-スチレン系ブロック共重合体、アクリル酸ブチル- $\alpha$ -メチルスチレン系ブロック共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシル- $\alpha$ -メチルスチレン系ブロック共重合体等が挙げられる。

【0019】また、アクリル系重合体(a)は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、アミド基、ジカルボン酸無水物の構造を有する基、シリル基、ボロン酸の構造を有する基等の官能基を主鎖中又は主鎖末端に有していてもよい。ただし、官能基導入のための共重合又は変性によって製造コストが上昇するので、コストの点で、官能基の含有量は全構造単位に対して0.1モル%以下にとどめることが好適であり、0.01モル%以下にとどめることがより好適であり、実質的に官能基を有しないことが最も好適である。なお、アクリル系重合体(a)の数平均分子量は、必ずしも限られるものではないが、2000~1000000の範囲内であることが好適であり、30000~300000の範囲内であることがより好適である。また、アクリル系重合体(a)の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は、必ずしも限られるものではないが、1.0~2.0の範囲内が好適であり、1.0~1.3の範囲内がより好適である。

【0020】アクリル系重合体(a)においては、ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率が10~70重量%の範囲内であることが必要である。その含有率が10重量%より低い場合及び70重量%より高い場合は、いずれも、アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性が不十分となる。柔軟性と耐熱劣化性を特に高度に両立できる点において、ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有率は10~50重量%の範囲内であることが好ましい。なお、アクリル系重合体(a)におけるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構造単位の含有率は、柔軟性と耐熱劣化性を特に高度に両立できる点において、30~90重量%の範囲内であることが好ましく、50~90重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0021】本発明のアクリル系重合体組成物を構成する金属酸化物(b)は、金属原子、酸素原子及びアリー

ル基を必須の構成成分とする高分子化合物である。金属酸化物(b)において、金属原子間は式： $M^1-O-M^2$  (ここで $M^1$ 及び $M^2$ はそれぞれ金属原子を意味する)で示されるように酸素原子を介して結合しており、この種の結合によって金属原子を架橋点とする架橋構造が形成されている。なお、本発明においては、アクリル系重合体組成物を構成する金属酸化物(b)を個々の金属酸化物分子の平均的な姿で表現しているため、個々の分子の間において化学構造及び分子量に多少の不均一さがあっても差し支えない。

【0022】本発明のアクリル系重合体組成物においては、金属酸化物(b)の中の全金属原子基準におけるケイ素原子の含有率が20モル%以上であることが必要である。含有率が20モル%未満の場合には、アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性が不十分となる。耐熱劣化性の観点からは、同基準におけるケイ素原子の含有率は50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましい。該金属酸化物(b)がケイ素原子以外の金属原子をも含む場合、ケイ素原子以外の金属原子としては、チタン原子、アルミニウム原子、ジルコニウム原子等の2価以上(より好ましくは3価又は4価)の金属原子であることが好ましい。このような金属酸化物(b)の代表例としては、シリカ、シリカ-チタニア、シリカ-アルミナ、シリカ-ジルコニア等が挙げられる。

【0023】また金属酸化物(b)は、その中の全金属原子基準において、アリール基を0.1モル%以上含有することが必要である。アリール基の含有率が0.1モル%未満の場合には、アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性が不十分となる。耐熱劣化性の観点からは、同基準におけるアリール基の含有率は10モル%以上であることが好適であり、50モル%以上であることがより好適である。このようなアリール基の代表例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、9-フェナントリル基などが挙げられる。アリール基と金属原子とは共有結合で直接的に結合していてもよく、炭素原子、酸素原子等の他の原子を介して共有結合で結合していてもよい。ただし、アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性の観点からアリール基と金属原子との間は離れすぎない方が好ましい。したがって、アリール基と金属原子との間の結合鎖上の原子数は0~6個の範囲内であることが好ましく、0~2個の範囲内であることがより好ましく、0個であること(すなわちアリール基が金属原子に直結していること)が最適である。なお、アリール基が他の原子を介して金属原子と結合している場合には、金属原子に直結する原子は炭素原子であることがアクリル系重合体組成物における耐加水分解性の点などから好ましい。

【0024】なお、アクリル系重合体組成物における金属酸化物(b)中のアリール基の含有率は、例えば、以

下のようにして求めることができる。

【0025】すなわち、アクリル系重合体組成物を、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等から選ばれるアクリル系重合体(a)に対する良溶媒で十分に溶解(又は膨潤)させ、該溶液(又は膨潤液)から沈殿物を遠心分離等の方法で採取する。得られた沈殿物(固体及び/又はゲル状物)について、溶解(又は膨潤)及び沈殿物採取からなる同様の一連の操作を、溶解度パラメーターが異なる5種類以上の溶媒(又は混合溶媒系)を用い、1種類の溶媒(又は混合溶媒系)に対して2回以上繰り返して行う。ここで、溶解度パラメーターが異なる5種類以上の溶媒としては、例えば、ヘキサン[14.9(MPa)<sup>0.5</sup>]、オクタン[15.6(MPa)<sup>0.5</sup>]、シクロヘキサン[16.8(MPa)<sup>0.5</sup>]、トルエン[18.2(MPa)<sup>0.5</sup>]、テトラヒドロフラン[18.6(MPa)<sup>0.5</sup>]、クロロホルム[19.0(MPa)<sup>0.5</sup>]、アセトン[20.3(MPa)<sup>0.5</sup>]及びオクタノール[21.1(MPa)<sup>0.5</sup>]からなる8種類の溶媒の組合わせが挙げられる。このようにして最終的に沈殿固体が得られた場合には、該沈殿固体を金属酸化物(b)とみなすことができるため、該沈殿固体を十分に洗浄、乾燥させたものを試料として使用して、FT-IRを用いた拡散反射法等の分析法によりアリアル基を定量分析することができる。一方、上記の操作で最終的に採取された物質が少なくとも部分的にゲル状物である場合には、アクリル系重合体組成物をフッ化水素、水酸化ナトリウム、硫酸などの酸性物質又は塩基性物質を用い、金属酸化物自体を分解することなくアクリル系重合体と金属酸化物との間の結合のみを切断できるような条件で処理し、この処理後の組成物に対し、5種以上の溶媒を用いて上記のような溶解(又は膨潤)及び沈殿物採取からなる一連の操作を行い、得られた沈殿固体を金属酸化物(b)とみなして上記と同様な方法でアリアル基の定量分析に供することができる。なお、後者の場合のようにアクリル系重合体組成物を酸性物質又は塩基性物質で処理すると、その際、金属原子-酸素原子間の結合の一部が切断することがあるため、最終的に得られた沈殿固体は、本来アクリル系重合体組成物に含有されていた金属酸化物(b)とは組成が若干異なることがあるが、アリアル基の含有率を定量する目的であれば通常、精度上の問題はない。

【0026】本発明のアクリル系重合体組成物においては、それを構成するアクリル系重合体(a)及び金属酸化物(b)の含有量(重量基準での相対値)をそれぞれWa及びWbで表す場合、 $W_a / (W_a + W_b)$ の値が0.75~0.999の範囲内である。該値が0.75未満の場合、アクリル系重合体本来の柔軟性が大幅に損なわれる。また、該値が0.999を越える場合、耐熱劣化性が不十分となる。アクリル系重合体組成物の柔軟性及び耐熱劣化性の両立の点において、該値は0.80~

0.995の範囲内であることがより好ましく、0.85~0.99の範囲内であることがさらに好ましい。

【0027】上記のWa及びWbの値は、以下のようにして溶媒抽出処理及び/又は焼結処理を行うことによって求めることができる。

【0028】すなわち、アクリル系重合体組成物を、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等から選ばれるアクリル系重合体(a)に対する良溶媒で十分に溶解(又は膨潤)させ、該溶液(又は膨潤液)から沈殿物を遠心分離等の方法で採取する。得られた沈殿物(固体及び/又はゲル状物)について、溶解(又は膨潤)及び沈殿物採取からなる同様の一連の操作を、溶解度パラメーターが異なる5種類以上の溶媒(又は混合溶媒系)を用い、1種類の溶媒(又は混合溶媒系)に対して2回以上繰り返して行う。ここで、溶解度パラメーターが異なる5種類以上の溶媒としては、例えば、ヘキサン[14.9(MPa)<sup>0.5</sup>]、オクタン[15.6(MPa)<sup>0.5</sup>]、シクロヘキサン[16.8(MPa)<sup>0.5</sup>]、トルエン[18.2(MPa)<sup>0.5</sup>]、テトラヒドロフラン[18.6(MPa)<sup>0.5</sup>]、クロロホルム[19.0(MPa)<sup>0.5</sup>]、アセトン[20.3(MPa)<sup>0.5</sup>]及びオクタノール[21.1(MPa)<sup>0.5</sup>]からなる8種類の溶媒の組合わせが挙げられる。このようにして最終的に沈殿固体が得られた場合には、該沈殿固体を金属酸化物(b)とみなし、各操作で得られた上澄み液を合わせたものの濃縮残渣をアクリル系重合体(a)とみなすことができるため、それぞれの重量を測定することによってアクリル系重合体(a)の含有量(重量基準の相対値: Wa)及び金属酸化物(b)の含有量(重量基準の相対値: Wb)を測定することができる。一方、上記の操作で最終的に採取された物質が少なくとも部分的にゲル状物である場合には、アクリル系重合体組成物を500℃で焼結し、得られた焼結残渣(金属酸化物からなる多孔性物質)の重量を金属酸化物(b)の含有量(重量基準の相対値: Wb)とみなし、さらに該Wbの値を用いて焼結前のアクリル系重合体組成物の重量に基づき補正して計算することによって、アクリル系重合体(a)の含有量(重量基準の相対値: Wa)を決定することができる。

【0029】本発明のアクリル系重合体組成物においては、アクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)との相分離構造は必ずしも限定されるものではないが、柔軟性と耐熱劣化性とを両立させる点において、アクリル系重合体(a)に由来する相と金属酸化物(b)に由来する相とが完全相溶しているか、共連続構造を形成しているか、アクリル系重合体(a)からなる相を海成分とする海島構造を形成しているか、又はこれらを組み合わせた構造を形成していることが好ましい。該海島構造には、海成分がアクリル系重合体(a)に由来する相からなり、島成分が金属酸化物(b)からなる相中にアクリル

系重合体(a)に由来する相が入り込んだ形態の粒子状の共連続構造相からなる場合が包含されるが、この場合、柔軟性と耐熱劣化性とを特に高度に両立させる点で、共連続構造相(島成分)の平均粒子径は100nm以下であることが好適であり、50nm以下であることがより好適であり、20nm以下であることがさらに好適であり、10nm以下であることが特に好適である。なお、アクリル系重合体(a)に由来する相は2つ以上のドメインから形成されていてもよく、その場合には、金属酸化物(b)はそれぞれのドメイン内に存在していてもよく、1つ以上の特定のドメインに選択的に存在していてもよいが、金属酸化物(b)が存在するドメイン内では上記で説明したような相分離構造を形成していることが好ましい。

【0030】上記のような本発明のアクリル系重合体組成物におけるアクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)との相分離構造は、アクリル系重合体組成物を電子顕微鏡観察することによって確認することができる。すなわち、電子顕微鏡観察ではアクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)とが区別できない均一相を形成している場合には完全相溶していると判定することができ、電子顕微鏡観察でアクリル系重合体(a)からなる相と金属酸化物(b)からなる相とがそれぞれ連続相の形態で共存している場合には共連続構造相を形成していると判定することができ、また、電子顕微鏡観察においてアクリル系重合体(a)からなる海成分中に金属酸化物を含む島成分が粒子状で均一に分散している場合には海島構造を形成していると判定することができる。また、上記の海島構造の一例における共連続相(島成分)の平均粒子径も同様に、電子顕微鏡写真に基づいて決定することができる。

【0031】本発明のアクリル系重合体組成物を500℃で加熱焼成すると、該組成物中の金属酸化物(b)からなる相はその形状が保持される反面、アクリル系重合体(a)からなる相は完全燃焼するため、多くの場合において得られる残渣は金属酸化物(b)からなる多孔性物質となる。本発明のアクリル系重合体組成物では、必ずしも限られるものではないが、上記の一連の溶媒抽出操作において最終的に取得される残渣がゲル状物を含有しない固体である場合にはその残渣について、また該残渣がゲル状物を含有する場合にはアクリル系重合体組成物の500℃での焼結残渣について、BET法を用いて細孔径分布を測定し、その分布に基づいて求めた平均細孔径が20nm以下となるものであることが柔軟性及び耐熱劣化性に優れる点で好ましく、5nm以下となるものであることが特に好ましい。ここで、アクリル系重合体組成物の500℃での焼結残渣とは、該アクリル系重合体組成物を500℃で焼結した場合に得られる残渣を意味する。

【0032】なお、本発明のアクリル系重合体組成物では、アクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)との間で、共有結合、イオン結合等の狭義の化学結合が形成されている必要はないが、本発明の効果を損なわない程度であれば、両者間で部分的に化学結合が形成されていてもよい。

【0033】本発明のアクリル系重合体組成物は、所望に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内において、アクリル系重合体(a)及び金属酸化物(b)に加えて、他の成分を含有していてもよい。該他の成分としては、金属塩、金属錯体、層状粘土化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、他の合成樹脂、加工助剤、補強剤、顔料等が例示される。上記の金属塩の例としては、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩のような有機酸金属塩などが挙げられる。金属錯体の例としては、アセチルアセトナート金属錯体、シクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体などが挙げられる。層状粘土化合物の例としては、合成スメクタイト、合成マイカ等が挙げられる。合成樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のビニル芳香族化合物から誘導される構造単位を含まないポリオレフィン系樹脂(官能基を含有していてもよい)；ポリスチレン；ポリメタクリル酸メチル；ポリビニルアルコール；ポリ酢酸ビニル；ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。加工助剤の例としては、ステアリン酸等の高級脂肪族カルボン酸又はその誘導体；液状ポリイソブチレン等が挙げられる。また、補強材の例としては、マイカ、カーボンブラック、シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウム、タルクなどが挙げられる。なお、上記任意成分については1種類の使用に限定されず、所望により2種類以上を併用しても差し支えない。

【0034】本発明のアクリル系重合体組成物では、上記のように任意成分を含有する場合であっても、上記のような溶媒抽出処理及び焼結処理に準じた方法で分析することによって、金属酸化物(b)中のアリアル基の含有率及び $W_a / (W_a + W_b)$ (ここで、 $W_a$ はアクリル系重合体(a)の含有量(重量)を表し、 $W_b$ は金属酸化物(b)の含有量(重量)を表す)の値を求めることができる。すなわち、上記一連の操作で分別、分取された有機系成分(アクリル系重合体(a)等)を含有する成分)について、液体クロマトグラフィー等の任意の方法で分別、分取することにより各成分の重量比を求め、さらに分取された各成分をNMR解析等の方法で構造解析することにより、該有機系成分中のアクリル系重合体(a)の比率を決定することができる。また、無機系成分(金属酸化物(b)等)を含有する成分)に関しては、質量分析、元素分析及び金属元素に対する定性分析を組み合わせるにより、該無機系成分中の金属酸化物(b)の比率を求めることができる。

【0035】本発明のアクリル系重合体組成物は、例え



ば、シリコンアルコキシドを含有する金属アルコキシド又はそのオリゴマー（以後、「シリコンアルコキシドを含有する金属アルコキシド又はそのオリゴマー」を「金属アルコキシド系成分」と総称することがある）、アクリル系重合体及び有機溶剤を含有する溶液（ゾル）中において該金属アルコキシド系成分の加水分解（加溶媒分解）及び重縮合反応（脱水及び脱アルコール反応）を行うことによって、ゲル状態を経て、アクリル系重合体（a）及び金属酸化物（b）からなるアクリル系重合体組成物（有機／無機複合体）を製造する方法を基礎とする方法で製造することができる。ただし、本発明のアクリル系重合体組成物を製造するためには、以下の（i）及び（ii）の条件を満足するように反応を行うことが好ましい。

【0036】（i）金属アルコキシド系成分として、その中の全金属原子基準におけるケイ素原子の含有率が20モル％以上であり、かつ全金属原子基準におけるアリール基の含有率が0.1モル％以上であるものを使用すること。

【0037】（ii）アクリル系重合体及び金属アルコキシド系成分の重量基準での使用割合をそれぞれ $W_a'$ 及び $W_b'$ で表わす場合、 $W_a' / (W_a' + W_b')$ の値が0.750～0.999の範囲内となるように、アクリル系重合体及び金属アルコキシド系成分の使用割合を設定すること。

【0038】以下、上記の製造方法について詳細に説明する。

【0039】上記製造方法において使用する金属アルコキシド系成分とは、シリコンアルコキシド、シリコンアルコキシド以外の金属アルコキシド、シリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマー及びシリコンアルコキシド由来の構造単位を有しない金属アルコキシドのオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種の成分であって、かつ少なくとも1成分として、シリコンアルコキシド又はシリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマーを含むものを意味するが、使用する金属アルコキシド系成分の一部又は全部が、フェニル基等のアリール基を有していることが重要である。金属アルコキシド系成分は本発明のアクリル系重合体組成物に含まれる金属酸化物（b）に誘導されるので、得られるアクリル系重合体組成物中の金属酸化物において所望とするケイ素原子の含有率（全金属原子基準）と同程度のケイ素原子の含有率（全金属原子基準）を有する金属アルコキシド系成分を使用すればよい。したがって、使用する金属アルコキシド系成分については、その全金属原子基準におけるケイ素原子の含有率が20モル％以上であるものがよく、50モル％以上であるものがより好ましく、80モル％以上であるものが特に好ましい。また、同様に、得られるアクリル系重合体組成物中の金属酸化物（b）に

おいて所望とするアリール基含有率（全金属原子基準）と同程度のアリール基含有率（全金属原子基準）を有する金属アルコキシド系成分を使用すればよいので、使用する金属アルコキシド系成分については、その全金属原子基準におけるアリール基の含有率が0.1モル％以上であるものがよく、10モル％以上であるものがより好ましく、50モル％以上であるものが特に好ましい。アリール基を含有する金属アルコキシド系成分については、アリール基と金属原子とは共有結合で直接的に結合していてもよく、炭素原子、酸素原子等の他の原子を介して共有結合で結合していてもよいが、アリール基と金属原子との間の結合鎖上の原子数は0～6個の範囲内であることが好ましく、0～2個の範囲内であることがより好ましく、0個であること（すなわちアリール基が金属原子に直結していること）が最適である。なお、アリール基と金属原子が他の原子を介して結合している場合、金属原子に直結する原子は炭素原子であることが、アクリル系重合体組成物を製造するための反応中、アリール基が加水分解反応によって失われることがないので好ましい。

【0040】上記シリコンアルコキシドとしては、1個のケイ素原子を有し、2、3又は4個のアルコキシ基がケイ素原子に結合した化学構造を有するものが好ましい。ここで、アルコキシ基の個数は3個又は4個であることがより好ましい。なお、アルコキシ基の個数が2個又は3個の場合、ケイ素原子にはさらにアルキル基（メチル基等）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ベンジル基等）、ハロゲン原子（塩素原子等）等が結合する。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が例示される。シリコンアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、クロロトリメトキシシラン等のアリール基を含有しないシリコンアルコキシド；フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン等のアリール基を含有するシリコンアルコキシドなどが挙げられる。シリコンアルコキシドを使用する場合、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアリール基を含有するシリコンアルコキシドのみを使用するか、又はそれをテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアリール基を含有しないシリコンアルコキシドと組み合わせて使用することが好ましい。

【0041】上記のシリコンアルコキシド以外の金属アルコキシドとしては、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等の2個以上（より好ましくは3個又は4個）の金属原子を1個有し、これに1個以上（より好ましくは2個以上、特に好ましくは3個以上）のアルコキシ基が結

合している化学構造を有する化合物が好ましい。アルコキシ基の具体例としては、上記シリコンアルコキシドについて例示したようなものが挙げられる。金属原子はアルコキシ基以外の置換基を有していてもよく、その置換基としてはアルキル基（メチル基等）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ベンジル基等）、ハロゲン原子（塩素原子等）等が例示される。該金属アルコキシドの具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、エチルトリイソプロポキシチタン、プロピルトリイソプロポキシチタン、ブチルトリイソプロポキシチタン、ヘキシルトリイソプロポキシチタン、オクチルトリイソプロポキシチタン等のアリール基を含有しないアルコキシチタン化合物；フェニルトリイソプロポキシチタン、ベンジルトリイソプロポキシチタン等のアリール基を含有するアルコキシチタン化合物；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、エチルジイソプロポキシアルミニウム、プロピルジイソプロポキシアルミニウム、ブチルジイソプロポキシアルミニウム、ヘキシルジイソプロポキシアルミニウム、オクチルジイソプロポキシアルミニウム、ジエトキシアルミニウムクロリド等のアリール基を含有しないアルコキシアルミニウム化合物；フェニルジイソプロポキシアルミニウム、ベンジルジイソプロポキシアルミニウム等のアリール基を含有するアルコキシアルミニウム化合物；テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム、エチルトリイソプロポキシジルコニウム、プロピルトリイソプロポキシジルコニウム、ブチルトリイソプロポキシジルコニウム、ヘキシルトリイソプロポキシジルコニウム、オクチルトリイソプロポキシジルコニウム等のアリール基を含有しないアルコキシジルコニウム化合物；フェニルトリイソプロポキシジルコニウム、ベンジルトリイソプロポキシジルコニウム等のアリール基を含有するアルコキシジルコニウム化合物などが挙げられる。

【0042】上記のシリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマーには、上記のようなシリコンアルコキシド単独のオリゴマー、及び上記のようなシリコンアルコキシドと他の金属アルコキシドとのコオリゴマーが包含される。該他の金属アルコキシドとしては、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等の2価以上（より好ましくは3価又は4価）の金属原子を1個有し、これに1個以上（より好ましくは2個以上、特に好ましくは3個以上）のアルコキシ基が結合している化学構造を有する化合物が好ましい。シリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマーは、シリコンアルコキシドを単独で又は他の

金属アルコキシドとの混合物で、公知の方法により加水分解・重縮合することによって製造することのできる、低分子量の水酸基含有オリゴマーであることが好ましい。シリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマーの好ましい具体例としては、シラノール基含有テトラメトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、シラノール基含有テトラエトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、シラノール基含有フェニルトリメトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、シラノール末端変性オリゴジメチルシロキサンなどが挙げられる。シリコンアルコキシド由来の構造単位を有する金属アルコキシドのオリゴマーを使用する場合、その重合度は必ずしも限られるものではないが、2～25の範囲内であることが好ましく、2～10の範囲内であることがより好ましい。

【0043】また、上記のシリコンアルコキシド由来の構造単位を有しない金属アルコキシドのオリゴマーとしては、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等の2価以上（より好ましくは3価又は4価）の金属原子（ただし、ケイ素原子を除く）を1個有し、これに1個以上（より好ましくは2個以上、特に好ましくは3個以上）のアルコキシ基が結合している化学構造を有する化合物の1種又は2種以上を、公知の方法により加水分解・重縮合することによって製造することのできる、低分子量の水酸基含有オリゴマーであることが好ましい。シリコンアルコキシド由来の構造単位を有しない金属アルコキシドのオリゴマーの好ましい具体例としては、水酸基含有テトライソプロポキシチタン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、水酸基含有フェニルトリイソプロポキシチタン二量体又はその三量体以上のオリゴマーなどが挙げられる。シリコンアルコキシド由来の構造単位を有しない金属アルコキシドのオリゴマーを使用する場合、その重合度は必ずしも限られるものではないが、2～25の範囲内であることが好ましく、2～10の範囲内であることがより好ましい。

【0044】上記製造方法で使用するアクリル系重合体はアクリル系重合体組成物中のアクリル系重合体（a）を与えるので、所望のアクリル系重合体（a）と基本的には同一のアクリル系重合体を使用すればよい。したがって、使用するアクリル系重合体については、上記のアクリル系重合体（a）に関するものと同様の説明を適用することができる。

【0045】上記製造方法における反応において使用するアクリル系重合体及び金属アルコキシド系成分については、上記定義の  $Wa' / (Wa' + Wb')$  の値が0.750～0.999の範囲内となるように、両者の使用割合を設定することが好ましい。 $Wa' / (Wa' + Wb')$  の値は、通常、得られるアクリル系重合体組成物における  $Wa / (Wa + Wb)$  の値に近いものとなるので、 $Wa' / (Wa' + Wb')$  の値が0.780～

0.995の範囲内となるように設定することがより好ましく、0.85～0.99の範囲内となるように設定することがさらに好ましい。

【0046】上記製造方法における反応は、上記の金属アルコキシド系成分の重縮合反応をアクリル系重合体及び有機溶剤を含有する溶液（ゾル）中において行うものであり、基本的にはゾルーゲル法において公知の反応手法に準じたものである。金属アルコキシド系成分の重縮合反応は巨大分子化した金属酸化物を生成するものであり、金属アルコキシドのようにアルコキシ基を含有する化合物又はアルコキシ基を含有するオリゴマーを使用する場合にはアルコキシ基が水酸基に変化する加水分解（又は加溶媒分解）反応を経由する脱水縮合反応により進行し、水酸基を含有するオリゴマーを使用する場合には加水分解反応を経ることなく脱水縮合反応のみにより進行することがあるが、いずれの場合でも適用可能である。なお、反応中、本発明の効果が阻害されない範囲内であれば、アクリル系重合体（a）と形成される金属酸化物（b）との間で部分的に共有結合が形成されてもよい。

【0047】上記反応においては、ゾルーゲル法において公知の触媒を使用することが好ましい。使用可能な触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、炭酸等の酸性触媒；及びアンモニア、水酸化カリウム、トリエチルアミン、エチレンジアミン等の塩基性触媒を挙げることができ、これらを単独で用いても組み合わせて用いてもよい。一般的には、酸性触媒を用いることが好ましく、酸性触媒と塩基性触媒を組み合わせて用いることがより好ましい。ただし、上記金属アルコキシド系成分として、予め、ある程度加水分解・重縮合された低分子量の水酸基含有オリゴマーを使用する場合には、塩基性触媒を用いることが好ましい。触媒の使用量は必ずしも厳密に限定されるものではないが、使用する金属アルコキシド系成分中に含有されるアルコキシ基の1モルに対して0.0001～1.0グラム当量の範囲内であることが好適であり、0.001～0.1グラム当量の範囲内であることがより好適である。

【0048】上記製造方法における反応では、アクリル系重合体と金属アルコキシド系成分を有機溶剤に溶解させてなる溶液（ゾル）を使用する。その際に使用される有機溶剤は、アクリル系重合体、金属アルコキシド系成分及び上記触媒を十分に溶解し得るものであれば特に限定されないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化エチル、塩化メチレン、二塩化エチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；テトラヒドロフラン、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒等を、単独又は混合

して用いるのが好適な場合が多く、中でも、トルエン、メチルシクロヘキサン、テトラヒドロフラン等が好適な場合が特に多い。

【0049】上記反応においては、必要に応じて、反応系中に水を存在させてもよい。例えば、金属アルコキシド系成分としてアルコキシ基を有する化合物又はアルコキシ基を有するオリゴマーを使用する場合、該アルコキシ基の加水分解反応を進行させる上で水の存在が必要となる。水の使用量については、必ずしも限定されるものではなく、反応系の溶液が十分に均一であれば特に限定されないが、一般には、金属アルコキシド系成分中のアルコキシ基に対して1.5～4.0倍モルの範囲内から選択することが好ましい。反応系に水を供給する場合、供給する水の状態は特に限定されず、液体状の水であっても気体状の水（水蒸気）であってもよい。気体状の水の供給は、水蒸気を含有する雰囲気（例えば、ある程度高い湿度を有する空気）を反応系に接触させることによって行うことができる。なお、塩酸のように水を含有する成分を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定すべきである。

【0050】有機溶剤の総量（水を使用する場合には有機溶剤と水との総量）は特に限定されないが、アクリル系重合体と金属アルコキシド系成分の総和100重量部に対して20～2000重量部の範囲内が好適であり、100～1000重量部の範囲内がより好ましい。

【0051】本発明のアクリル系重合体組成物に、金属塩、金属錯体、層状粘土化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、他の合成樹脂、加工助剤、補強剤、顔料等の、上記のような他の成分を含有させたい場合には、反応に際し、支障がない限りにおいて、含有させたい任意成分を上記のアクリル系重合体と金属アルコキシド系成分とを含有する溶液中に添加しておくことができる。また、これ以外に、別途金属アルコキシドを湿式で加水分解して調製された金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解又は燃焼して調製された金属酸化物の微粉末； $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤と称される試薬などを溶液中に添加しておくこともできる。本発明のアクリル系重合体組成物ではアクリル系重合体（a）がビニル芳香族化合物から誘導される構造単位を含有し、かつ金属酸化物

（b）がアリール基を含有することなどに由来して、金属酸化物（b）の分散性は十分に良好であるのでカップリング剤を金属酸化物（b）の分散性向上の目的で使用することは通常不要であるが、上記のような金属塩、金属錯体、層状粘土化合物等を配合する場合には、それらの分散性を向上させる上でカップリング剤の使用が有効となることがある。カップリング剤を使用する場合、製

造コスト低減のため、その使用量は、使用する金属アルコキシド系成分中の金属成分基準において0.1モル%以下に止めることが望ましく、0.01モル%以下に止めることがより望ましい。

【0052】上記製造方法における反応は、少なくとも途中で以降の段階において、低沸点物を蒸発させながら行ってもよい。該低沸点物としては、有機溶剤、金属アルコキシド系成分の重縮合によって副生する水、アルコール類等、過剰の水を添加した場合には過剰分の水などが含まれる。

【0053】上記製造方法における反応における反応系の温度は、必ずしも限定されるものではないが、通常20～100℃の範囲内であり、好ましくは40～60℃の範囲内である。反応時間は触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、反応は、通常0.5～120時間の範囲内、好ましくは1～60時間の範囲内、より好ましくは1～24時間の範囲内において、所定の重縮合度に達成するまで継続すればよい。また、反応系の雰囲気については、必ずしも限定されるものではなく、空気の雰囲気下、窒素気流下などの条件を採用することができる。

【0054】上記製造方法における反応では、反応初期には有機溶剤等の蒸発を抑制し、それに次ぐ反応後期に、有機溶剤等を蒸発させながら行うことが好ましい。このためには、反応初期は常圧下又は加圧下で反応を行い、反応後期において減圧系に移行させることが好ましい。

【0055】上記製造方法における反応では、金属アルコキシド系成分、アクリル系重合体、有機溶剤及び必要に応じてさらに他の成分（触媒、水等）を含有する溶液（ゾル）を用いて反応を開始するが、有機溶剤等の低沸点物等を系外に除去しながら反応を行う場合、反応時間の経過とともに反応系の状態は変化し、反応途中では、アクリル系重合体及び金属酸化物からなるゲル状の有機／無機複合体が形成され、最終的には、固体の組成物が形成される。なお、反応系が液体状の場合には攪拌してもよい。

【0056】なお、上記反応は、特に限定されるものではないが、以下の（イ）～（ハ）の条件を全て満たすような条件下で行うことが、得られるアクリル系重合体組成物における相分散性及び耐熱劣化性が特に良好となる点で好適である。

【0057】（イ）飽和脂肪族炭化水素（例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等）及び／又は芳香族化合物（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）の含有量が80%以上（好ましくは95重量%以上、より好ましくは99.9重量%以上）の有機溶剤を使用すること。

【0058】（ロ）ゾルーゲル法の触媒として親油性の有機酸及び／又は有機塩基（具体的には酢酸、乳酸、ト

リエチルアミン、アニリン等が好ましく、酢酸、トリエチルアミンがより好ましい）を使用すること。

【0059】（ハ）40～60℃の範囲内の反応温度において、反応系内の湿度を80%RH以上（好ましくは90%RH以上、より好ましくは95%RH以上）に維持した状態で、0.001～24時間（好ましくは0.01～12時間）反応させるか、又は反応系内に存在する水分量を使用する上記金属アルコキシド成分中のアルコキシ基に対して1.5～4.0倍モル、より好ましくは1.5～2.0倍モルの範囲内とすること。

【0060】上記のようにして反応を完結させることによって本発明のアクリル系重合体組成物を製造することができる。本発明のアクリル系重合体組成物に、金属塩、金属錯体、層状粘土化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、他の合成樹脂、加工助剤、補強剤、顔料等の他の任意成分を含有させたい場合には、上記のように、これらをアクリル系重合体と金属アルコキシド系成分とを含有する溶液中に添加させて反応を行うことにより、該任意成分を含有するアクリル系重合体組成物を製造することができるが、反応後、得られたアクリル系重合体組成物に任意成分を配合することも可能である。任意成分として合成樹脂、加工助剤等を含有させたい場合には、反応後にアクリル系重合体組成物に配合する方法が好ましい。アクリル系重合体組成物への任意成分の配合は、例えば、アクリル系重合体組成物と任意成分とを溶融条件下に混練する方法によって行うことができる。混練に際しては、混練機、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等の熱可塑性重合体組成物の製造に通常採用されるような装置を使用することができる。混練温度は、使用するアクリル系重合体組成物及び使用する任意成分の種類、使用する混練装置等に応じて適宜選択すればよいが、通常、180～230℃の範囲内であることが好ましい。

【0061】本発明のアクリル系重合体組成物からなる成形品は、上記のような製造方法において、溶媒を完全に除去する前の段階（すなわち、反応前又は反応途中の段階）で、シート、フィルム等の任意の形態に付形し、その形態を保持させながら反応を完結させることによって製造することができる。また、本発明のアクリル系重合体組成物を、通常のアクリル系重合体に採用されるような各種の成形方法に供することにより、成形品を製造することも可能である。採用可能な成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、真空成形等の一般的に用いられる成形方法や、共押出成形、インサート成形等の複数の樹脂を複合同一体化させる成形方法などが挙げられ、これらの方法によって、シート、フィルム、チューブ等の各種形状の成形品を得ることができる。

【0062】さらに、反応当初又は反応途中の溶液を布帛、紙などの繊維集合体からなる基材に含浸させ後、反

応を行うことからなる方法、反応後の組成物を溶融条件下で上記基材に含浸させることからなる方法等により、アクリル系重合体組成物が繊維集合体基材に含浸された形態の複合材を製造することが可能である。

【0063】また、上記の反応において反応当初又は反応途中の溶液からなる膜を所定形状の基材上に形成させた後、反応を行うことからなる方法、反応後の組成物を溶融条件下で上記基材上に接触させることからなる方法等により、アクリル系重合体組成物からなる層を有する積層体を製造することができる。上記の積層体の製造に使用される基材としては、必ずしも限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリ塩化ビニル等の重合体などからなる成形品などを採用することができるが、強度等の観点からは、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ナイロン66フィルムなどの延伸樹脂フィルムが好ましい。基材上に該溶液からなる膜を形成させるためには、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、スプレー法、スクリーン印刷法などの公知の手法を採用することができる。基材上への該溶液の付与は複数回繰り返して行ってもよく、それによって反応後に形成される組成物層の厚みを調整することも可能である。また、基材上に溶融状態のアクリル系重合体組成物を接触させるためには、押出しラミネーション法などの公知の手法を採用することができる。積層体におけるアクリル系重合体組成物層の厚みは、必ずしも限られるものではないが、0.01~200 $\mu$ mの範囲内であることが好ましく、0.01~50 $\mu$ mの範囲内であることがより好ましい。積層フィルムは、基材からなる層を2層以上有していてもよく、また、基材層の少なくとも1つとして紙からなる層を有していてもよい。積層フィルムの全厚みについては、必ずしも限られるものではないが、一般に、0.01~1mmの範囲内である。

【0064】本発明のアクリル系重合体組成物は、例えば、バックイン類、ローラー等の各種用途に幅広く用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

【0066】なお、以下の実施例等における特性値等の測定又は評価は、次に示す方法(1)~(9)で行った。

【0067】(1) 数平均分子量及び分子量分布：使用したアクリル系重合体について、数平均分子量( $M_n$ )及び分子量分布( $M_w$ (重量平均分子量)/ $M_n$ )をG

PC(株式会社島津製作所製)より求めた。

【0068】(2) ビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含量：使用したアクリル系重合体の中のビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の含有量(重量%)は、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子株式会社製「JNM-LA400/WB」)でのスペクトル解析を元に求めた。

【0069】(3) アクリル系重合体のガラス転移点：使用したアクリル系重合体について、厚さ1mmのシートを用いて、動的粘弾性測定装置(株式会社レオロジ社製「レオスペクトラードVE-4」)を用い、歪み率1%、11Hzにおける $\tan\delta$ 測定によりガラス転移点を決定した。

【0070】(4) アクリル系重合体組成物の $W_a/(W_a+W_b)$ ：得られたアクリル系重合体組成物を、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等から選ばれる、使用したアクリル系重合体に対する良溶媒で十分に溶解(又は膨潤)させ、該溶液(又は膨潤液)から沈殿物を遠心分離法で採取した。得られた沈殿物(固体及び/又はゲル状物)について、溶解(又は膨潤)及び沈殿物採取からなる同様の一連の操作を、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトン及びオクタノールからなる溶解度パラメーターが異なる8種類の溶媒の中から選択された5種類以上の溶媒(又は混合溶媒系)を用い、1種類の溶媒(又は混合溶媒系)に対して2回以上繰り返して行った。このようにして最終的に得られた沈殿固体の重量を金属酸化物(b)の重量とみなし、各操作で得られた上澄み液を合わせたものの濃縮残渣の重量をアクリル系重合体(a)の重量とみなすことができるため、それぞれの重量を測定することによって、アクリル系重合体組成物の $W_a/(W_a+W_b)$ を求めた。

【0071】(5) 金属酸化物(b)のケイ素原子含有率：得られたアクリル系重合体組成物を500℃で焼結し、その残渣について蛍光X線分析法により金属元素の定性分析及びその濃度の定量分析を行い、該組成物を構成する金属酸化物(b)中の全金属原子基準におけるケイ素原子含有率(モル%)を求めた。

【0072】(6) 金属酸化物(b)のアリール基含有率：得られたアクリル系重合体組成物を、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等から選ばれる、使用したアクリル系重合体に対する良溶媒で十分に溶解(又は膨潤)させ、該溶液(又は膨潤液)から沈殿物を遠心分離法で採取した。得られた沈殿物(固体及び/又はゲル状物)について、溶解(又は膨潤)及び沈殿物採取からなる同様の一連の操作を、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトン及びオクタノールからなる溶解度パラメーターが異なる8種類の溶媒の中から選択

された5種類以上の溶媒(又は混合溶媒系)を用い、1種類の溶媒(又は混合溶媒系)に対して2回以上繰り返して行った。このようにして最終的に得られた沈殿固体を金属酸化物(b)とみなすことができるため、該沈殿固体を十分に洗浄、乾燥させた後FT-IR(株式会社島津製作所製「FTIR8200」)を用いて拡散反射法によりアリール基を定量分析し、その分析結果に基づいて金属酸化物(b)中の全金属原子基準におけるアリール基の含有率(モル%)を算定した。なお、上記のアリール基の含有率(モル%)の算定に当たって基準となる金属酸化物(b)の全金属原子量は上記のようなアクリル系重合体組成物の500℃での焼結残渣について行った蛍光X線分析結果によって求めた。

【0073】(7)アクリル系重合体組成物のモルフォロジー：得られたアクリル系重合体組成物の電子顕微鏡写真によって、該組成物のモルフォロジーを観察し、それに基づいてそのミクロ相分離構造を判定した。アクリル系重合体(a)と金属酸化物(b)とが完全相溶している場合には、相の分散性は「◎」(極めて良好)であると評価した。海島構造を形成している場合、すなわち粒子状の分散相が存在する場合には、無作為に抽出した100個の粒子の平均粒子径を求め、該平均粒子径が100nmより大きい場合の分散性を「×」(不良)、50nm以上且つ100nm以下である場合の分散性を「△」(やや不良)、20nm以上且つ50nm未満である場合の分散性を「○」(良好)、10nm以上且つ20nm未満である場合の分散性を「○～◎」(かなり良好)、10nm未満の場合の分散性を「◎」(極めて良好)として評価した。上記の完全相溶の状態と海島構造の状態とが共存する場合については、観察可能な粒子状分散相について上記の平均粒子径に基づく判定基準で分散性を評価した。なお、本実施例及び本比較例において観察された粒子状の分散相は、いずれも、金属酸化物中にアクリル系重合体からなる相が入り込んだ形態を有するものであった。

【0074】(8)アクリル系重合体組成物の柔軟性：ゾル-ゲル法によって製造された厚さ1mmのシートを打ち抜くことにより、厚さ1mmのJIS3号ダンベルを作製した。該ダンベルを用いて引張破断伸度(%) (JIS K6301に準拠)を測定した。引張破断伸度が100%未満の場合にはアクリル系重合体組成物の柔軟性が不足していると判断し、100%以上の場合には柔軟性は良好であると判断することができる。

【0075】(9)アクリル系重合体組成物の耐熱劣化性：上記(7)と同様にしてアクリル系重合体組成物からJIS3号ダンベルを作製した。該ダンベルを120℃の送風乾燥機中に24時間放置することによって、熱処理に付した。処理を行わなかった試料を基準とする熱処理後の試料の引張強さ(JIS K6301に準拠)の保持率(%)で、耐熱劣化性を評価した。すなわち、

該保持率が95%以上の時には「◎」(極めて良好)、保持率が90%以上かつ95%未満の時には「○」(良好)、保持率が80%以上かつ90%未満の時には「△」(やや不良)、保持率が80%未満の時には「×」(不良)と判定した。

【0076】なお、以下の実施例及び比較例において使用したアクリル系重合体は、以下の略号で示す。

【0077】A-1：ポリアクリル酸ブチルブロック-ポリスチレンブロックのジブロック共重合体(数平均分子量=50000、分子量分布=1.40、ビニル芳香族化合物構造単位(スチレン単位)の含量=30重量%、ガラス転移点=-54℃及び102℃)。

【0078】A-2：ポリアクリル酸2-エチルヘキシルブロック-ポリ $\alpha$ -メチルスチレンブロックのジブロック共重合体(数平均分子量=100000、分子量分布=1.20、ビニル芳香族化合物構造単位( $\alpha$ -メチルスチレン単位)の含量=20重量%、ガラス転移点=-50℃及び120℃)。

【0079】A-3：ポリスチレンブロック-ポリアクリル酸ブチルブロック-ポリスチレンブロックのトリブロック共重合体(数平均分子量=200000、分子量分布=1.20、ビニル芳香族化合物構造単位(スチレン単位)の含量=40重量%、ガラス転移点=-54℃及び102℃)。

【0080】以下の実施例及び比較例において使用した金属アルコキシドは、以下の略号で示す。

【0081】B-1：フェニルトリメトキシシラン

B-2：テトラメトキシシラン

B-3：フェニルトリエトキシシラン

B-4：テトラエトキシシラン

B-5：テトライソプロピルチタン

【0082】実施例1

アクリル系重合体[A-1]90重量部をトルエン450重量部に溶解させた後、これに金属アルコキシド[B-1]13.8重量部、金属アルコキシド[B-2]2.53重量部及び酢酸0.25重量部を加え、攪拌しながら、80%RHの湿度条件下に60℃で4時間反応を行った。得られたゾルについて、その後の反応によって最終的に得られる生成物の厚みが1mmになるような理論量を、テフロン製容器に移し替え、容器上部の開放部分をサランラップ(旭化成工業製ポリ塩化ビニリデンフィルム)で被覆した。この状態で、60℃において、さらに4時間反応させた。その後、開孔率1%になるように針でサランラップに穴を開けて、60℃で12時間反応を続けた結果、無色透明な1mm厚のシート状の生成物を得た。得られた生成物(アクリル系重合体組成物)について、上記の方法で柔軟性、耐熱劣化性、相分散性等の各種の測定・評価を行った。その結果を表1に示す。

【0083】実施例2

金属アルコキシド〔B-3〕18.6重量部、金属アルコキシド〔B-4〕34.6重量部及び酢酸0.25重量部をテトラヒドロフラン400重量部に溶解し、攪拌しながら、80%RHの湿度条件下に40℃で2時間反応を行った。その後、アクリル系重合体〔A-2〕80重量部をベンゼン400重量部に溶解させた溶液と混合し、さらに6時間反応を行った。得られたゾルについて、その後の反応によって最終的に得られる生成物の厚みが1mmになるような理論量を、テフロン製容器に移し替え、容器上部の開放部分をサランラップ(旭化成工業製ポリ塩化ビニリデンフィルム)で被覆した。この状態で、40℃において、さらに4時間反応させた。その後、開孔率5%になるように針でサランラップに穴を開けて、60℃で12時間反応を続けた結果、無色透明な1mm厚のシート状の生成物を得た。得られた生成物(アクリル系重合体組成物)について、上記の方法で柔軟性、耐熱劣化性、相分散性等の各種の測定・評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0084】実施例3及び実施例4

アクリル系重合体及び金属アルコキシドの種類及び量を

表1に示したとおり変更した以外は、実施例1と同様にして、反応操作を行い、得られた生成物について柔軟性、耐熱劣化性、相分散性等の各種の測定・評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0085】比較例1

アクリル系重合体〔A-1〕単体について、柔軟性及び耐熱劣化性に関する評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0086】比較例2

実施例1において、金属アルコキシドを金属アルコキシド〔B-1〕13.8重量部と金属アルコキシド〔B-2〕25.3重量部との組合わせから金属アルコキシド〔B-2〕25.3重量部に変更した以外は同様の反応操作を行うことによって、無色透明な1mm厚のシート状の生成物を得た。得られた生成物(アクリル系重合体組成物)について、上記の方法で柔軟性、耐熱劣化性、相分散性等の各種の測定・評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0087】

#### 【表1】

実施例/比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
アクリル系重合体量 (重量部)	[A-1] 90	[A-2] 80	[A-3] 90	[A-1] 95	—	[A-1] 90
ビニル芳香族化合物単位含量 (重量%)	30	20	40	30	30	30
使用した金属アルコキシド (重量部)	[B-1] 13.8 [B-2] 2.53	[B-3] 18.6 [B-4] 34.6	[B-1] 15.4	[B-1] 3.84 [B-5] 8.90	—	[B-2] 25.3
金属酸化物量 (重量部)	10	20	10	5	—	10
Wa/(Wa+Wb)	0.90	0.80	0.90	0.95	—	0.90
ケイ素原子含有率 (モル%)	100	100	100	38	—	100
アリール基含有率 (モル%)	81	32	100	38	—	0
分散性評価	○	○	○	○	—	×
引張り破断伸度 (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>100
耐熱劣化性評価	○	○	○	○	×	×

【0088】上記表1中の「アクリル系重合体量」とは製造に用いたアクリル系重合体の相対的重量(重量部)を意味し、「ビニル芳香族化合物単位含量」とは該アクリル系重合体におけるビニル芳香族化合物から誘導される構造単位の重量比率(重量%)を意味し、「使用した金属アルコキシド」とは製造に用いた金属アルコキシド系成分の相対的重量(重量部)を意味し、「金属酸化物量」とは製造に用いた金属アルコキシド系成分から化学量論的に換算された金属酸化物の相対的重量(重量部)を意味し、「 $Wa/(Wa+Wb)$ 」とは得られたアクリル系重合体組成物について上記方法で分析することにより求められた $Wa/(Wa+Wb)$ の値を意味し、「ケイ素原子含有率」とは得られたアクリル系重合体組

成物について上記方法で分析することにより求められた金属酸化物における全金属原子基準でのケイ素原子の含有率(モル%)を意味し、「アリール基含有率」とは得られたアクリル系重合体組成物について上記方法で分析することにより求められた金属酸化物における全金属原子基準でのアリール基の含有率(モル%)を意味する。

【0089】上記表1に示された結果によると、実施例1～4で得られた本発明に従うアクリル系重合体組成物では、良好な柔軟性を有するのみならず、耐熱劣化性にも優れることがわかる。また、本発明の組成物では相分散性も良好であることがわかる。

【0090】これに対して、金属酸化物を含有せず、 $Wa/(Wa+Wb)$ の値において本発明とは相違する比

較例1のアクリル系重合体単独では、耐熱性が不十分であることがわかる。また、アリール基含有率において本発明とは相違する比較例2のアクリル系重合体組成物では、耐熱性が不十分であり、相分散性も不良であることがわかる。

【0091】

【発明の効果】本発明のアクリル系重合体組成物では、アクリル系重合体に由来する良好な柔軟性が発揮される

のみならず、アクリル系重合体に不足していた耐熱劣化性が改善され、高温条件下に長時間晒された後でもその良好な柔軟性等の当初の諸物性が保持される。そのため、該アクリル系重合体組成物からなる成形品は、上記の優れた性質が有効に発揮され、耐久性が要求されるパッキン類、ホース類、ガスケット、ワイヤーケーブルカバー等の素材として特に有効に使用される。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB232 BP031 CQ002 CQ032  
DD076 DE216 DF036 DJ007  
DJ057 EE046 EG046 FD010  
FD020 GM00